

含硫废水处理技术的研究进展

林奇¹ 樊欣蕊² 邹丽蓉³

(1. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司大连分院; 2. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司;
3. 中国石油长庆油田分公司第三采气厂)

摘要 文章主要介绍了含硫废水对人类健康、环境生态、金属设备及微生物的影响,详细总结了不同含硫废水处理技术及其复合工艺的应用情况。根据不同类型含硫废水的特点,在实际工程应用中可考虑通过生物、物理、化学多种方法联合使用的处理方式,实现经济高效脱硫的目的。

关键词 含硫废水; 含硫污水; 处理技术

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2020.05.007

文章编号: 1005-3158(2020)05-0027-04

0 引言

在化工生产以及皮革制造等相关行业的生产废水内,存在很多硫化物^[1-5]。这些含硫废水呈现出极强的毒性以及酸腐蚀性,会对周边环境以及人员健康等带来极大的威胁^[6-9]。近年来,国家越来越重视环保工作,研究如何高效简单经济地治理此类废水成为人们关注的焦点。

1 含硫废水的影响

1.1 对人类健康和环境生态的影响

水体内含有的硫化物将会给人类的生活质量以及生命健康造成严重的危害。相关研究表明,在饮用水内的 H_2S 超出 0.07 mg/m^3 的情况下,其水质将对人类健康有极大的危害^[10]。 H_2S 几乎与氢氰酸同样剧毒,新放养的鱼苗和鱼卵在 H_2S 含量达到 0.15 mg/m^3 的水中,其存活将受到威胁;淡水鱼在 H_2S 浓度为 $1\sim 25 \text{ mg/L}$ 的环境中,3 d 时间内就会出现死亡的情况。此外,含硫废水还会对植物的健康生长带来损害,抑制植物根系的代谢与成长,使其变黑腐烂,进而使植物枯萎。

1.2 对金属设备的影响

水体内的硫化物呈现出强烈的腐蚀作用,会对金属管线以及油气开发等带来严重损害,阻碍生产、生活等相关活动的顺利进行。例如,油田作业期间产生的污水内存在有毒害以及难降解成分,当管道遭遇腐蚀破坏的情况下,污水将会流入周围的土壤以及水体,带来严重的污染与破坏,引发的损失难以估量。

当 H_2S 浓度过高时,得到的产物 FeS 会形成相

对疏松状态的粉末或者层状膜,充当阴极进一步与钢铁基体组成 $0.2\sim 0.4 \text{ V}$ 电位差效果的原电池,由此加快对金属的腐蚀影响。同时, FeS 还表现出乳化油稳定性的特点,使得除油等相关工作难以顺利展开,引发原油乳化的问题,进而堵塞通道,妨碍到水驱油的整体效果。此外,具有一定稳定性的黑色不溶物 Fe_2S_3 会造成井眼堵塞,增加洗井和酸化的频率。 Fe_2S_3 也能够使水体变黑发臭、增加固体悬浮物含量,导致水质恶化。

1.3 对微生物的影响

考虑到 H_2S 中的 S^{2-} 处在最低氧化态,所以, H_2S 呈现出很强的还原性特征,能够大量消耗水体内的溶解氧,导致微生物无法顺利代谢,水体净化活动受阻,废水生化处理工作有效性降低。同时,硫化物浓度很高的情况下,也会对微生物细胞已有的正常结构造成破坏,让菌体酶面临变质失活的问题,微生物难以存活。研究显示,厌氧生物反应器内,在电荷影响下,中性 H_2S 分子能够靠近并且穿越微生物细胞的外部组织,对其内部蛋白质造成破坏。相关生化处理实践表明,对于废水内存在的硫化物,好氧活性污泥法具有的承受限度仅为 25 mg/L ^[11]。在硫化物浓度过高的情况下,则给耐 H_2S 毒性影响的丝状菌生殖创造有利条件,使得污泥出现膨胀问题,难以发挥应有的净化效果。

2 含硫废水处理技术

根据 GB 31570—2015《石油炼制工业污染物排放标准》规定,石油化学工业及石油炼制工业相关企业硫化物排放限值为 0.5 mg/L (直接排放)、 1.0 mg/L

林奇,2014年毕业于西南石油大学化学化工学院环境工程专业,硕士,现在中国石油集团安全环保技术研究院有限公司大连分院从事石油行业安全及环境保护方面工作。通信地址:辽宁省大连市甘井子区石油路68号,116000。E-mail:631135585@qq.com。

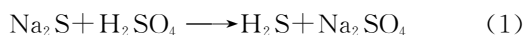
(间接排放)^[12-14]。随着环保意识的加强,并且为了确保污水处理系统、构筑物可以长期平稳运转,结合含硫废水中不同含量的硫化物、运行状态以及相关工艺要求进行了处理方法的研究。

2.1 化学沉淀法

化学沉淀法主要是通过金属离子与二价硫离子反应生成非溶性的硫化物沉淀,再借助固液分离法加以去除。在日常应用中,经常采用 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 等作为生产中的沉淀剂,产生的沉淀颗粒较小,在混合物中难以沉降,容易通过过滤层导致出水处理效果减弱。所以实际生产中一般借助混凝剂(如硫酸铝、聚合氯化铝等)来提高沉淀性能。化学沉淀法具备易操作、脱硫效率高、处理速度快的特点,但是结合工业生产的实际情况能够发现,对高含硫废水进行处理时,为了取得较好的脱硫效果,通常需要大量的沉淀剂,还会出现大量带有还原态硫的污泥,导致二次污染。综上所述,实际应用中沉淀法通常适合在废水量和含硫量低的状况下。郭云红等^[15]采用絮凝沉淀+固定化微生物组合工艺处理炼油系统含硫废水,经絮凝沉淀处理后,硫化物去除率接近 80%。

2.2 碱液吸收法

碱液吸收法进行含硫废水处理时,首先借助无机酸将废水进行酸化,废水中的 S^{2-} 转化成 H_2S 气体处于析出状态,然后使用碱液中和,生成硫化碱,具体的反应方程式为:



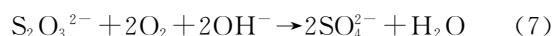
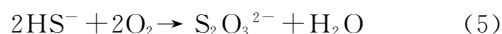
国内氢氧化钠通常被用作碱性溶液吸收法中的吸收剂,国外科研工作者对稀碳酸钠的使用进行过相应的研究。由于该反应产生的 H_2S 具有毒性与腐蚀性,为确保人员安全和系统正常运行,在操作过程中,吸收装置不仅需要处于负压状态,且整个设备完全密封,以保证工作时 H_2S 气体不发生泄漏。此法产生的硫化钠溶液能够在生产过程中直接循环使用,因此早期较多使用到造纸行业。整个制革过程中,在准备环节出现的脱毛废液含硫浓度很高,通常借助碱液吸收法将硫化物进行初步处理,来降低后续生物处理时需要的工作负荷,通过预处理能够去除 90% 的硫化物,并且 COD 能够降低 80% 以上^[16]。在脱硫过程中,通常和其它方法配合使用,来增强硫化物的去除效果。

2.3 氧化法

结合化学特性能够发现,处于各价态的硫均具有相应的还原性。所有的价态中, S^{2-} 有着最强的还原能力,能够和各种氧化剂进行相应的氧化还原反应,可将其转化为无毒害的其它形态的硫,以达到脱硫的目的。

1) 空气氧化法

此法是在反应过程中将空气融入到含硫废水,借助空气中的氧气氧化 S_2^{2-} 以及 HS^- ,生成硫代硫酸盐与硫酸盐,使硫化物得以降解。其反应过程为:



反应中单纯的采用空气对硫化物进行氧化,过程比较慢,并且整体的脱硫效率低。在特定的温度、压力以及采用相应的催化剂等条件下能够增强整个反应的脱硫效果。催化剂通常采用铁盐、锰盐、铜盐以及某些醌类化合物。郭二亮等^[17]以空气为氧化剂、 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂,采用催化氧化法处理模拟废水及制革含硫废水,去除率分别为 92.2% 和 85%。

2) 湿式氧化法

Zimmerman 将 1958 年美国 ZIM-PRO 公司研发的湿式氧化法,首次应用到废水处理^[18]。其实质是借助空气/纯氧处于 150~300℃ 的高温和 0.5~20 MPa 的高压状态下,促使污染物质发生氧化降解的方法。此法能够将硫化物充分氧化成 SO_4^{2-} ,采用催化剂可以促进反应过程,提高脱硫效率。杨民等^[19]选择具有特定合金组分的 WH 型催化剂以催化湿式氧化法对含有机硫的化工生产废水进行处理,可将多数对微生物有毒害物质降解,并且使废水中的 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 值从 0.016 提升到 0.64。结合实际应用能够发现,虽然采用湿式氧化法能够获得较高的处理效率,但是在反应条件、投资运行费用以及设备材质方面要求比较高。

3) 化学试剂氧化法

一种通过将具有氧化能力的化学氧化剂投加至含硫废水内,让其能够和硫化物发生氧化还原反应的方式来实现脱硫的整体处理目标。目前常用高锰酸钾(KMnO_4)以及臭氧(O_3)等作为氧化剂以实现氧化法处理。王根等^[20]利用臭氧氧化 35 mg/L 的含硫石油污水,硫化物的去除率可达到 100%,同时 O_3 在降解水中有机物方面也发挥了作用。

4) 其它氧化法

除常规的氧化处理方式外,研究者还在持续探究

更多的含硫污水处理方案。例如,超临界水氧化法处理过程为水体维持在 374.3℃ 以及 22.05 MPa 的临界状态,氧气等气体能够实现与水体的完全互溶,依靠氧气把 S^{2-} 转变为 SO_4^{2-} ;再如,光催化氧化法就是利用紫外光照射半导体催化材料的方式得到活性很高的电子-空穴对,进而与 O_2 、 H_2O 进行反应,生成高活性的 $\cdot OH$,从而促进氧化反应的进行。余政哲^[21]等利用溶胶-凝胶法得到 TiO_2 薄膜催化剂,选择 $UV/H_2O_2/TiO_2$ 工艺来处理高含硫废水,出水 S^{2-} 的去除率达 95% 以上。

2.4 气提法

该法更多用以实现石油炼制期间产生的含挥发性组分废水的预处理。酸性环境下, S^{2-} 能够转换成 H_2S 气体,基于相间传质原理在载气的作用下能够实现液相中 H_2S 的分离。考虑到该方法能耗高、成本巨大,因此更多适用在水量以及硫化物含量都较大的情况下。

空气或现场内燃机燃烧的废气均可作为用于降低 H_2S 气相分压的气源。燃烧废气带来的温度升高以及 CO_2 大量增加都能够帮助更快地实现 H_2S 去除,且实现废物利用的效果。孙士平^[22]利用气提塔处理含 H_2S 200 mg/L 的油田含硫污水,通过投加酸度调节剂并气提 10 min,可将出水 H_2S 含量减少至 8.51 mg/L。

2.5 吸附

吸附法是依靠放置到废水内的多孔吸附剂呈现出来的强吸附力作用来达到吸附 H_2S 的效果,进而完成脱硫目标。吸附法受负荷波动的影响程度相对较小,操作便捷,设备成本低,在高浓度废水处理领域拥有一定优势。

应用相对较多的吸附剂为活性炭以及离子交换树脂等,并且研究者也在持续拓展全新的吸附材质与处理方案,以期能够得到更好的处理效果。席宏波等^[23]采用自制的纳米铁吸附配制原水中的 S^{2-} ,可使 100 mg/L 的 S^{2-} 去除率达到 100%。

2.6 真空抽提法

该法是向水溶液内加入适量酸来将酸碱度控制在小于 5 的范围,使硫化物都转变成 H_2S ,基于亨利定律,用维持特定负压与温度环境的方式来实现 H_2S 与水的分离。真空抽提法在美国拥有较多的应用实例,当废水温度处于 66~79℃,同时 pH3.5~6.0 的情况下,利用闪蒸塔(内部压力为 0.03 MPa)处理含硫采油污水,出水 S^{2-} 可从 400 mg/L 降为 40 mg/L^[24]。

国内更多的运用该方法实现油田污水的处理工作。本方法尽管能够实现良好的除硫成效,但是需要的基建投入很高,唯有在大规模污水处理的情况下才考虑投入运用。

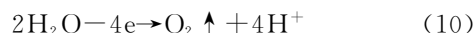
2.7 电化学法

现阶段,用以实现废水脱硫的电化学处理技术主要是电化学氧化以及电絮凝法两类。

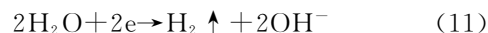
电化学氧化凭借自身高效低耗以及环保绿色等优势而渐渐被人们重视,尤其是在难以降解的有机废水领域,获得广泛应用。即在电极表面或者溶液内修饰电场的影响下,电极的电子转移反应发生变化,由此实现目标污染物转化为气体或者是沉淀物而达到污水净化的处理要求。因电极氧化机理的差别,将其区分为间接氧化及直接氧化两大类型^[25]。

电絮凝法是运用铝、铁等可溶性阳极在施加直流电影响的情况下获得大量的金属阳离子,并且在水解等作用下出现 $Al(OH)_3$ 等微絮体,可对污染物质起到吸附絮凝作用,由此达成脱硫目标。

阳极反应:



阴极反应:



选择铁充当阳极,反应器里面的 Fe^{2+} 能够与 S^{2-} 作用得到 FeS 沉淀,实现脱硫过程。Ichrak Ben Hariz 等^[26]应用电絮凝法处理含硫废碱液,其 80% 的 COD 以及硫化物都能够实现有效去除。

2.8 生物法

此法是由微生物把废水内存在的硫化物通过生物代谢过程而转变为其它状态的硫。生物法常用于高含硫废水经过物理和化学法处理后的进一步处理环节。鉴于 S^{2-} 能够给生化系统带来严重的毒害影响,所以需要严格选取适合的脱硫菌种。依据微生物代谢降解环境的区别,能够细分为厌氧法以及好氧法两大类型。

现阶段,无色硫细菌以及丝状硫细菌等能够用以微生物脱硫领域。Aliakbar Roosta 等^[27]针对溶解氧浓度以及硫化物负荷变化带给脱硫产物的影响情况展开分析,明确低溶解氧以及高负荷的环境可有助于单质硫更好地进行转化。

3 复合工艺的应用

目前,结合各行业产生的污水中硫化物的构成特

点,国内外会考虑选择不同的处理方案。但是在实际操作中这些方法存在着不同程度的局限性,比如,电化学法得到的单质硫产物会沉积到电极板上,进而对设备的运转带来影响,需要定期对电极板进行清洁甚至更换处理;生化法脱硫菌种驯化过程复杂,不适合高浓度硫化物废水,处理周期长且投资及运行成本高。其余脱硫方法要求设备以及环境需达到的条件相对苛刻,并且处理周期较长,难以有效完成硫化物的彻底处理。尤其是针对油气田相关的含硫污水的净化,鉴于硫酸盐还原菌的影响,处理生成的 SO_4^{2-} 仍然存在很大程度的回注风险与隐患,而处理回注从本质上是水资源浪费。

伴随环保制度的日益完善以及各行业含硫废水的复杂程度加大,单纯依靠一项技术难以达到理想的除硫效果。实际工程运用期间,往往会采用多种方法联合使用的处理方式来克服单一方法的局限性,使整体处理工艺过程更加完善,处理效果更加理想。中石化和中石化北京化工研究院联合提出负压联合絮凝沉降等综合技术方案,能够实现油气田废水的深度脱硫处理^[28]。刘存海等^[29]选择酸化以及吸收预处理等复合工艺,完成制革含硫废水的实验分析,通过二次处理,硫化物基本上都能够实现全部去除,水质指标达标。段文猛等^[30]指出运用化学混凝以及超声波复合作用的方式完成油气田含硫废水的处理,研究结果表明混凝处理阶段,COD 与 S^{2-} 的去除率分别高达 83.7%,84.1%;超声波深度处理环节,COD 去除率达 80.2%, S^{2-} 去除率达 94.7%。

4 结论与建议

1) 根据不同类型含硫废水的特点,在实际工程应用中可考虑通过生物、物理、化学多种方法联合使用的处理方式,实现经济高效脱硫的目的。

2) 可关注传统技术与膜分离技术的结合应用,提高含硫废水处理和利用水平。

3) 现有的处理方法鲜有将硫作为再循环资源加以利用,若能够将 $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ 等转变为固体状态的硫单质来实现资源的回收利用,则不但能够满足脱硫的处理要求,而且能够降低气田开采过程需要面临的回注风险,后续处理净化出水也能够继续用来实现工业回用,减少资源浪费。

参考文献

[1] 贺贤伟. 高含硫天然气净化厂污水深度处理与回用[J]. 油气田环境保护, 2019, 29(4): 41-45.
[2] 杜福云, 刘磊, 姜杰, 等. 油田含硫污水处理方法及进展

[J]. 石油化工应用, 2017, 36(9): 7-9.
[3] 谢鹏波, 徐志达. 广州石化延迟焦化含硫污水的处理技术探讨[J]. 炼油技术与工程, 2017, 47(7): 54-57.
[4] 张长, 张志华. 制革及毛皮加工废水处理技术及案例分析[J]. 工业水处理, 2019, 39(7): 97-100.
[5] 徐洪斌, 柳理芹, 杨苗青, 等. 臭氧氧化处理含硫皮革废水的实验研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(1): 52-54.
[6] 侯金虎. 炼油厂含硫污水处理技术优化[J]. 化工设计通讯, 2018, 44(4): 190-192.
[7] 范伟, 高继峰, 刘畅. 高含硫气田含硫污水三级除硫技术优化[J]. 油气田地面工程, 2017, 36(7): 55-58.
[8] 吴超, 杨洋, 孟波, 等. 含硫油气田污水收集风险及对策研究[J]. 天然气与石油, 2016, 34(5): 85-88.
[9] 马云, 任鹏, 牛步能. 陕北高含硫采油污水腐蚀特性研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 36(2): 42-45.
[10] 联合国环境规划署. 环境卫生基准硫化氢[M]. 北京: 中国环境出版社, 1983: 67-69.
[11] 徐亚同, 黄民生. 废水生物处理的运行管理与异常对策[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 45-49.
[12] 国家环境保护局. 污水综合排放标准: GB 8978—1996[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
[13] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 石油化学工业污染物排放标准: GB 31571—2015[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
[14] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 石油炼制工业污染物排放标准: GB 31570—2015[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
[15] 郭云红, 叶正芳, 赵泉林. 絮凝沉淀-固定化微生物组合工艺处理炼油厂含硫废水和催化剂废水[J]. 环境工程学报, 2016, 10(2): 749-752.
[16] 李晓星, 俞从正, 马兴元. 制革废水处理的研究进展[J]. 中国皮革, 2003, 32(19): 26-31.
[17] 郭二亮, 崔雯瑶, 吴迪, 等. $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备及催化空气氧化处理制革含硫废水[J]. 中国皮革, 2019, 48(2): 36-42.
[18] 姜伦武, 邓海, 董邵华, 等. 工业含硫污水处理技术浅析[J]. 贵州化工, 2013, 38(4): 38-49.
[19] 杨民, 孙承林, 陈拥军, 等. 催化湿式氧化处理高含硫废水的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(5): 74-76.
[20] 王根, 杨广元, 张宝刚, 等. 臭氧氧化法处理含硫石油废水的实验研究[J]. 工业水处理, 2013, 33(4): 55-57.
[21] 余政哲, 孙德智, 段晓东, 等. 光化学催化氧化法处理含硫废水的研究[J]. 哈尔滨商业大学学报, 2003, 19(1): 69-79.
[22] 孙士平. 油田含硫污水气提塔酸度调节剂的筛选研究[J]. 石油工程建设, 2018, 44(5): 20-22.
[23] 席宏波, 杨琦, 尚海涛, 等. 纳米铁去除废水中硫离子的研究[J]. 环境科学, 2008, 29(9): 2529-2535.

(下转第 39 页)